

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C04B 35/52, 35/528, 35/573, 35/80, 38/06, 41/87		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/11581 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. März 1999 (11.03.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE98/02377 (22) Internationales Anmeldedatum: 12. August 1998 (12.08.98) (30) Prioritätsdaten: 197 37 631.2 28. August 1997 (28.08.97) DE 198 23 521.6 26. Mai 1998 (26.05.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, D-80636 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLEBER, Siegmар [DE/DE]; An den Gärten 2, D-01705 Pesterwitz (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CARBON COMPOSITE MATERIALS AND/OR MATERIALS CONTAINING CARBON, CARBIDIC AND/OR CARBONITRIDIC MATERIALS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KOHLENSTOFF-VERBUNDWERKSTOFFEN UND/ODER KOHLENSTOFFHALTIGEN WERKSTOFFEN, CARBIDISCHEN UND/ODER CARBONITRIDISCHEN WERKSTOFFEN (57) Abstract <p>The invention relates to a method for producing carbon composite materials and/or materials containing carbon, carbidic and/or carbonitridic materials. The invention is especially suitable for use in various areas of machine and vehicle construction but can also be used advantageously in other areas. The inventive method is characterised in that the raw materials used for production are fully or partially biogenic materials which are converted into a product containing mainly carbon by incomplete carbonisation. The materials are processed into shaped bodies beforehand and sintered at the same time or subsequently to form porous or compact shaped bodies.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoff-Verbundwerkstoffen und/oder kohlenstoffhaltigen Werkstoffen, carbidischen und/oder carbonitridischen Werkstoffen. Die Erfindung ist besonders in verschiedenen Bereichen des Maschinen- und Fahrzeugbaus aber auch in vielen weiteren Bereichen vorteilhaft einsetzbar. Das Verfahren ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß die zur Herstellung eingesetzten Rohstoffe ganz oder teilweise biogene Stoffe sind, die durch unvollständiges Carbonisieren in ein hauptsächlich kohlenstoffhaltiges Produkt konvertiert werden, vorher zu Formkörpern verarbeitet werden und gleichzeitig oder danach zu porösen oder dichten Formkörpern gesintert werden.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauritanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoff-Verbundwerkstoffen und/oder kohlenstoffhaltigen Werkstoffen, carbidischen und/oder carbonitridischen Werkstoffen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoff-Verbundwerkstoffen, kohlenstoffhaltigen Werkstoffen, carbidischen Werkstoffen und/oder carbonitridischen Werkstoffen unter Verwendung von biogenen Rohstoffen. Sie ist besonders in verschiedenen Bereichen des Maschinen- und Fahrzeugbaus aber auch in vielen weiteren Bereichen vorteilhaft einzusetzen.

Es ist bekannt, daß als Rohstoffe für C-Fasern PAN-, andere Polymer-, Lignin- (Biopolymer, z.B. JP04194029 A 1992 in D01F009-17) sowie Pech- und Kohle-Precursoren verwendet werden. Darüber hinaus sind auch Regeneratcellulose-Precursoren, die durch Auflösen und Neuformierung von nativer Cellulose gewonnen werden, als Rohstoffe für C-Fasern geeignet [J.-B. Donnet, R. C. Bansal: Carbon Fibers, Marcel Dekker 1990, pp. 11].

Der Nachteil der C-Faser-Technologien besteht darin, daß zunächst eine Precursor-Faser erzeugt werden muß, die danach in eine C-Faser konvertiert wird. Diese Technologie ist durch eine Vielzahl energiereicher Verfahrensstufen, bei denen umweltschädigende Substanzen freigesetzt oder verarbeitet und nicht erneuerbare Ressourcen verbraucht werden sowie eine negative CO₂ - Bilanz gekennzeichnet.

Es ist weiterhin bekannt, daß Kohlenstoff-Verbundwerkstoffe mit eingelagerten Kohlenstofffasern (kohlenstoffverstärkter Kohlenstoff / CFC) durch die mehrfache Imprägnierung eines Geleges aus Kohlenstofffasern (C-Fasern) mit Polymeren oder Pech, deren Carbonisierung bei 500 - 1000 °C und eine nachfolgende Hochtemperaturbehandlung (HT-Behandlung) hergestellt werden [The Encyclopedia of Advanced Materials, Vol. 1, Pergamon 1994, pp. 339]. Das carbonisierte Imprägniermittel wirkt als Bindemittel für die C-Fasern und bildet eine C-Matrix, in der die C-Fasern eingelagert sind. Es ist auch möglich.

diese Matrix über wiederholte² CVD-Abscheidung von C aus Kohlenwasserstoffen bei ca. 1000 °C zu formieren.

Der Nachteil des Verfahrens besteht neben o. g. Nachteilen darin, daß Imprägniermittel sowie mindestens eine Verfahrensstufe für die Imprägnierung und Carbonisierung des Imprägniermittels zur Werkstoffherstellung erforderlich sind.

Es ist auch bekannt, daß aus feingemahlener, regenerierter (mechanisch und chemisch aufgeschlossener) reiner Cellulose über eine Formgebung der Cellulose und ein nachfolgendes Druckbrennen ein feinkörniger Graphitwerkstoff hergestellt werden kann [F. Jeitner, E. Nedophil, O. Vohler: Elektrographit, seine Herstellung und seine Eigenschaften. Ber. Dtsch. Keram. Ges. 41(1964)2, S. 135-142)]. Für die großtechnische Produktion von feinkörnigen Graphitwerkstoffen werden in großem Umfang die fossilstämmigen Rohstoffe Koks, Pech und synthetische Polymere verarbeitet. Diese Technologien sind daher ebenfalls mit o. g. Nachteilen behaftet.

Darüber hinaus gibt es neuere Versuche zur Herstellung von Werkstoffen aus Naturstoffen. So werden aus Holz Formteile herausgearbeitet und einer kontrollierten Pyrolyse unterzogen. Dabei bleibt jedoch die mehr oder minder grobe Holzstruktur erhalten, so daß die Kohlenstoffformkörper nur ungenügende mechanische Eigenschaften haben [C. E. Byrne, D. C. Nagle: Carbonization of Wood for Advanced Materials Application, Carbon Vol. 35, No. 2, 1997, p. 259-266]. Solche Körper eignen sich aber für eine nachfolgende Infiltration mit flüssigem Silicium und die damit einhergehende Umsetzung zu einem SiC-enthaltenden Werkstoff [DE 4203773 A1; A. Kaindl, T. Lifka, P. Greil: Biomorphic SiC-Ceramics with Cellular Microstructures, Poster Presentation at the 99th American Ceramic Society Meeting, Cincinnati, May 4-7, 1997].

Der Nachteil dieser Verfahren besteht darin, daß die Struktur der Werkstoffe weitgehend invariabel ist, weil Struktur und Zusammensetzung des Formteiles

durch die jeweilige Wuchszone festgelegt sind sowie ungenügende und stark streuende mechanische Eigenschaften erhalten werden. Durch die stark anisotrope, strukturdeterminierte Schwindung bei der Pyrolyse wird die Teilegeometrie ungünstig beeinflusst.

Es ist weiterhin bekannt, SiC-Keramik durch Infiltration einer CFC-Vorform mit flüssigem Si herzustellen [M. Leuchs, J. Spörer: Langfaserverstärkte Keramik - eine neue Werkstoffklasse mit neuen Leistungen, Keramische Zeitschrift 49 1997, S. 18 ff.]. Neben den schon o. g. Nachteilen ist dieses Verfahren wegen dem hohen Preis von CFC kostenintensiv.

Faserverbundwerkstoffe auf der Basis von Kohlenstoff sind mit dem generellen Mangel behaftet, daß es die angewandten Technologien nicht ermöglichen, quasi einkomponentige C-Faser-Verbundwerkstoffe herzustellen. Voraussetzung dafür ist ein sinterfähiger Stoffzustand.

Es ist nunmehr Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren der genannten Art vorzuschlagen, das sämtliche Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist.

Somit ist es Aufgabe der Erfindung ein Verfahren der genannten Art vorzuschlagen, bei dem C-Werkstoffe durch Sintern herstellbar sind und dadurch weniger Verfahrensstufen und Energie erfordern, kostengünstig und ökologischer erzeugt werden können, den Verbrauch von in der Verarbeitung bedenklichen Substanzen und umweltbelastende Verfahrensschritte minimieren und bei dem die Rohstoffe ganz oder teilweise aus erneuerbaren Ressourcen stammen. Es ist weiterhin Aufgabe der Erfindung, Verfahren anzugeben, die zu kohlenstoffhaltigen, carbidischen und /oder carbonitridischen Werkstoffen führen, deren Gefüge variabel gestaltet und somit unterschiedlichen funktionellen Beanspruchungen angepaßt werden kann unter Nutzung der Synthesevorleistungen der Natur, insbesondere der strukturellen Besonderheiten biogener Stoffe.

Erfindungsgemäß werden diese Aufgaben mit einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche von 1 bis 33 gelöst.

Erfindungsgemäß ist dabei, daß die zur Herstellung verwendeten Rohstoffe ganz oder teilweise, vorzugsweise zu 100 bis 10 % biogene Stoffe sind und die biogenen Stoffe durch Carbonisieren in ein hauptsächlich kohlenstoffhaltiges Produkt konvertiert werden, gleichzeitig oder danach zu Formkörpern verarbeitet werden und gleichzeitig oder danach zu porösen oder dichten Formkörpern gesintert werden.

Die biogenen Rohstoffe können dabei faserhaltige Pflanzenteile von Faserpflanzen bzw. die Fasern von solchen Faserpflanzen wie Flachs, Hanf, Sisal, Miscanthus, Bambus, Laub- oder Nadelholz, Baumwolle, Jute, Kenaf, Ramie, Kokos u. a. m. und/oder Pflanzenfasern mit Resten von verholzten Bestandteilen oder sogar ganze Stengel bzw. Ganzpflanzen und/oder niedermolekulare pflanzliche Produkte wie Stärke, Reishülsen, Getreidekleie, Zucker oder Lignin und/oder tierische Fasern wie Haare, Wolle oder sonstige vorzugsweise faserhaltigen Bestandteile und/oder solche Rohstoffe sein, die vor ihrer Weiterverarbeitung regeneriert werden (z. B. Regeneratcellulose) oder ähnliche Rohstoffe, die synthetisch erzeugt werden.

Die biogenen Rohstoffe können in Form von Vliesen, Matten, Gewebe, lose oder kompaktiert, in verschiedenen Aufbereitungszuständen und/oder geschäumt vorliegen.

Ein wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß die biogenen Rohstoffe oder daraus nach bekannten Verfahren der Kalt- und Warmformgebung hergestellte Körper unvollständig carbonisiert werden und diese durch Sintern in einen festen anorganischen Formkörper, der hauptsächlich aus Kohlenstoff besteht, überführt werden. Vorteilhaft kann

hierbei sein, wenn die biogenen Rohstoffe vor oder nach der teilweisen Carbonisierung (Konvertierung) erst zerkleinert werden.

Vorzugsweise erfolgt die unvollständige Carbonisierung unter Schutzgasatmosphäre und in einem Bereich niedriger, aber rohstoffabhängiger Temperaturen, wobei für Pflanzenfasern die maximale Carbonisierungstemperatur 0 - 100 K (z. B. 0 - 40 K) unter oder 0 - 100 K (z. B. 0 - 40 K) über der Temperatur der maximalen Masseverlustrate, die in thermogravimetrischen Untersuchungen zu ermitteln ist und sich meist im Bereich 320 - 350 °C bewegt, liegt. Ein zur Sinterung geeignetes Carbonisat ist günstigerweise aus 65 - 75 % Kohlenstoff und 28 - 18 % Sauerstoff zusammengesetzt. Bei teilcarbonisierten Flachsfasern der Sorte Wiking tritt eine bei Temperatursteigerung stark erweichende Phase, die um 70 % C und 20 % O enthält, auf und die bis zu einer Temperatur nahe 600 °C eine den Massenverlust überkompensierende Verdichtung durch einen Flüssigphasen-Sintermechanismus bewirkt.

Ebenfalls ist es günstig, wenn die aus der unvollständigen Carbonisierung stammenden Produkte wie Fasern, Pulver oder geschäumte Körper so zur weiteren Formgebung verwendet oder vorher Langfasern zu Kurzfasern oder feinen Pulvern mit isotropen Teilchen zerkleinert und gegebenenfalls granuliert werden.

Die unvollständige Carbonisierung kann unter Schutzgas wie Argon oder Stickstoff, unter kohlenstoffhaltiger Atmosphäre wie Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan, Propan, usw. bei Atmosphären- oder erhöhtem Druck erfolgen, und/oder die Ausgangsstoffe oder Formkörper werden in pulverisierten oder granulierten Kohlenstoffspezies (Koks, Ruß, biogenstämmiger Kohlenstoff) bzw. in kohlenstoffreisetzenden Mitteln eingebettet, oder die Carbonisierung kann unter Vakuum, evt. bei partieller Anwesenheit kohlenstoffhaltiger Gase oder von Kohlenstoffspezies, erfolgen.

Ebenfalls vorteilhafterweise kann die unvollständige Carbonisierung auch zusätzlich unter mechanischem Druck von 0,1 - 200 MPa, vorzugsweise 0,1 - 50 MPa, erfolgen.

Zwecks Erhöhung der Ausbeute an Kohlenstoff und zur Strukturverbesserung können günstigerweise nichtmetallische Antioxidantien wie Borverbindungen (z.B. Borax) oder metallische Antioxidantien wie unedle metallische Feinstpulver als Einbettungsmittel angewendet werden.

Es hat sich ebenfalls als vorteilhaft erwiesen, wenn nach der unvollständigen Carbonisierung bzw. nach der Formgebung der Carbonisierungsprodukte eine oxydierende Behandlung von 0 - 72 h bei 160 °C - 250 °C mit einem Sauerstoffpartialdruck von 0 - 2 MPa angeschlossen wird. Je nach Carbonisierungsbedingungen und Rohstoff kann es ausreichend sein, eine Auslagerung an Luft vorzunehmen. Mit einer oxydierenden Behandlung läßt sich der Anteil der viskosen Phase und dadurch die Sinterung beeinflussen.

Im Hinblick auf die Schrumpfung beim Sintern und die Defektverteilung im Werkstoff sowie seine Beanspruchung ist es vorteilhaft, wenn die biogenen Fasern mittels geeigneter technischer Mittel auf eine dem späteren Anwendungszweck angepaßten Länge oder Längenverteilung gebracht werden oder dieser Schritt nach dem Teilcarbonisieren erfolgt.

Zur Herstellung sinterfähiger Nano- und Feinstpulver auf der Basis von Kohlenstoff ist es vorteilhaft, wenn fasrige, anisotrope biogene Rohstoffe bzw. ihre teilcarbonisierten Folgeprodukte bis zu den entsprechenden Abmessungen, welche mit niederen Strukturebenen identisch sind, zerkleinert werden und/oder niedermolekulare, mehr isotrope biogene Rohstoffe wie Stärke, Zucker, Getreidekörner bzw. ihre teilcarbonisierten Folgeprodukte bis zu den entsprechenden Abmessungen zerkleinert werden.

Zur Herstellung gesinterter Kohlenstoffformkörper ist es aus Gründen der Stabilität der Grünkörper günstig, die pulvrigen oder fasrigen Produkte nach

der unvollständigen Carbonisierung und eventueller Zerkleinerung und Granulierung mittels bekannter Verfahren der Kalt- und Warmformgebung und mittels der bekannten Formgebungshilfsmittel zu vorverdichteten Formkörpern zu verarbeiten, wobei im allgemeinen die um das Hilfsmittel korrigierte Dichte $0,5 \text{ g/cm}^3$ - $1,4 \text{ g/cm}^3$, vorzugsweise $0,8 \text{ g/cm}^3$ bis $1,2 \text{ g/cm}^3$, betragen soll und die vorverdichteten Formkörper nach teilweiser oder vollständiger Entfernung der Hilfsmittel gesintert werden, wobei die Wärmebehandlungsendtemperatur je nach angestrebten Sinter- und Kristallinitätsgrad zwischen 300°C und 2800°C beträgt. Je nach Anwendungsfall kann es vorteilhaft sein, wenn die angewandten Hilfsmittel ebenfalls biogene Rohstoffe oder biogene oder synthetische Rohstoffe mit der Fähigkeit zur Ausbildung geordneter bzw. teilgeordneter Kohlenstoffstrukturen wie beispielsweise Lignin sind.

Es ist günstig, wenn die Sinterung und Wärmebehandlung unter kohlenstoffhaltiger Atmosphäre wie Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan, Propan usw. bei Atmosphären- oder erhöhtem Druck erfolgt, oder die vorverdichteten Formkörper in pulverisierten oder granulierten Kohlenstoffspezies (Koks, Ruß, biogenstämmiger Kohlenstoff) bzw. in kohlenstofffreisetzenden Mitteln eingebettet werden. Im Sinne der hiermit vorgeschlagenen Lösung ist unter „Sintern“ eine Wärmebehandlung bis in den Bereich von 1000°C und unter Wärmebehandeln eine solche über den Bereich von 1000°C hinausgehende zu verstehen.

Das Sintern kann mittels bekannter Verfahren wie Schutzgassintern unter Normal- oder erhöhtem Druck (Gasdrucksintern), Vakuumsintern, Heißpressen oder nach Vorsintern bis zur Ausbildung einer geschlossenen Porosität durch heißisostatisches Pressen erfolgen. Vorteilhaft hierbei ist es, wenn das Heißpressen als Verfahren zur Vorsinterung im Bereich von 300°C bis 500°C angewandt wird, um einen sinterfähigen Zustand und eine Dichte zwischen $0,5 \text{ g/cm}^3$ - $1,4 \text{ g/cm}^3$, vorzugsweise $0,8 \text{ g/cm}^3$ bis $1,2 \text{ g/cm}^3$, zu erreichen, und danach eine Sinterung wie vorstehend angeschlossen wird.

Möglichkeiten zur Anwendung plastischer Formgebungsverfahren ergeben sich, wenn beim Warmformgeben uncarbonisierte biogene Rohstoffe eingesetzt werden, wodurch sich Teilcarbonisierung und Formgebung in einem Verfahrensschritt zusammenfassen lassen.

Es ist weiterhin vorteilhaft, wenn teilcarbonisierte Fasern ohne jegliche Zusätze mittels Heißpressen zumindestens vorgesintert werden, da hierdurch unmittelbare und ungestörte Sinterkontakte zwischen den Fasern entstehen und so die Herstellung von Kohlenstoffaser-Verbundwerkstoffen ohne Matrix ermöglichen.

Zur Herstellung von Kohlenstoffbasis-Verbundwerkstoffen ist es günstig, die gesinterten oder darüber hinaus teilgrafitierten oder grafitierten (wärmebehandelten) Körper mit Metallen wie Kupfer, Antimon, Magnesium, Silicium und anderen bekannten Tränkmatalen oder mit Polymeren, z.B. Phenol-, Epoxid oder Silikonharz zu infiltrieren oder die Dichte des gesinterten Körpers durch wiederholtes Verkoken von infiltriertem Pech, Polymer, Lignin u. ä. bei Temperaturen von 300 °C bis 1000 °C zu erhöhen.

In einigen Anwendungsfällen kann es vorteilhaft sein, anstelle der Infiltration vorstehende Stoffe den pulvrigen oder fasrigen teilcarbonisierten Produkten zuzumischen und erst danach zu kompaktieren und zu sintern.

Für die Erzeugung faserförmiger Produkte in einem carbothermischen Prozeß sollten den biogenen Fasern oder ihren Pyrolysaten carbidbildende und/oder nitridbildende Elemente wie Wolfram, Titan oder andere zugemischt werden.

Zur Herstellung von Siliciumcarbidbasis-Verbundwerkstoffen ist es von Vorteil, wenn der gesinterte oder darüber hinaus teilgrafitierte oder grafitierte (wärmebehandelte) Körper mit flüssigem Silicium bei Temperaturen bis maximal 1800 °C zur Voll- oder Teilumwandlung in Siliciumcarbid infiltriert wird mit dem Ziel der Herstellung von Siliciumcarbidbasis-Verbundwerkstoffen mit 0 - 100 % C, 50-100 % SiC und 0 - 50 % Si. Dabei sollten die vorverdichteten

oder bereits wärmebehandelten Formkörper vor der Infiltration mit flüssigem Silicium mit siliciumorganischen Verbindung getränkt werden und sich im Falle von Siliconharzen eine Aushärtung und thermische Zersetzung anschließen, die aber Bestandteil des Gesamtprozesses sein können. Besonders vorteilhaft ist die Einbringung über die Gasphase mittels CVD-Verfahren. Es kann außerdem günstig sein, wenn den pulvrigen oder fasrigen teilcarbonisierten Produkten siliciumorganische Verbindungen zugemischt werden oder damit bzw. mit Kohlenstoff über die Gasphase beschichtet werden.

Die siliciumorganischen Verbindungen können Polysiloxane, Polysilazane und/oder Polycarbosilan, vorzugsweise Polymethylsiloxan, sein.

Für bestimmte funktionelle Anwendungen des erfindungsgemäßen Verfahrens (z. B. Kollektoren) ist es weiterhin vorteilhaft, die feinen schlauchartigen Porenkanäle, die aus dem pflanzlichen Lumen resultieren, zwecks Speicherung, Zwischenspeicherung und Transport mit Gasen und/oder Flüssigkeiten zu füllen.

Mit der vorliegenden Erfindung werden die Nachteile des Standes der Technik beseitigt und es ist insbesondere von Vorteil, daß die Strukturhierarchie der biogenen Rohstoffe in den Werkstoff transformiert wird. Besondere Vorteile der Erfindung sind:

- Große Variabilität bei der Gestaltung der Gefüge und Eigenschaftsprofile der Werkstoffe einschließlich der Möglichkeit ihrer Anpassung an unterschiedliche Beanspruchungen
- Herstellbarkeit einkomponentiger fasriger oder isotroper C-Werkstoffe
- Anwendung von Sinterverfahren und Verfahren der plastischen Formgebung
- Einsparung von Verfahrensstufen und Energie sowie verringerter Aufwand bei der mechanischen Bearbeitung als Voraussetzung für die kostengünstige Herstellung der Werkstoffe und Bauteile

- Breite Anwendbarkeit auf dem Sektor der C- und SiC-Werkstoffe
- Einsatz von Rohstoffen aus erneuerbaren Ressourcen
- Bessere ökologische Gesamtbilanz infolge Verbrauchsreduzierung synthetischer und fossilstämmiger Bindemittel sowie CO₂-Neutralität

Speziell für Kohlenstoffwerkstoffe unter Bewertung der besonderen Vorteile, die sich aus der erfindungsgemäßen Lösung ergeben, resultiert die besondere Anwendung der Erfindung für Bauteile für Motoren (Verbrennungsmotor, Stirling-Motor, Kolben, Zylinder, Leichtbau, hervorragende tribologische Eigenschaften, intelligente Mangelschmierung), Bremsen (Frikionswerkstoffe), Gleitlager, Gleitringdichtungen, Heizer, Adsorptionswärmetauscher und Kollektoren (Speicher für Flüssigkeiten und Gase), Humanimplantate (Biokompatibilität und Bioaktivität), Filter (Grob- bis Feinstporosität), elektromagnetische Abschirmungen, Zerspanungswerkzeuge u. a. m.. Neue quasi einkomponentige Kohlenstoffaser-Verbundwerkstoffe. Speziell für SiC-Werkstoffe resultiert die besondere Anwendung der Erfindung für faserstrukturierte SiC-C-Verbunde für Bremsen, Lager und Teile mit komplizierter Gestalt. Neue kurzfaserverstärkte SiC-Werkstoffe.

Die Erfindung wird an nachfolgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Ausführungsbeispiel 1

Eine Matte aus 50 % Flachs- und 50 % Sisalfasern mit dem Flächengewicht von 950 g/m², bezogen von der Fa. EMPE Geretsried, wurde in einem Schutzgasofen mit Abscheider eingesetzt und bis zu einer Temperatur von 330 °C unter strömenden Stickstoff aufgeheizt. Von 260 °C bis 330 °C betrug die Heizrate 3,7 K/h. Als Ausbeute ergab sich ein Rückstand von 42 %. Das Carbonisat bestand zu 73 % aus C und zu 20 % aus O bei einem N-Gehalt von ca. 1 %.

Das auf eine Faserlänge von ca. 1 mm zerkleinerte Gut wurde ohne Hinzufügen von Zusätzen in eine Kohlenstoffmatrize mit 60 mm Durchmesser eingefüllt und einem Heißpreßprozeß unter Vakuum unterzogen. Das Aufheizen auf 450 °C erfolgte mit 20 K/min und unter einem Druck von 28 MPa, das anschließende Halten für 60 min bei einem Druck von 35 MPa. Nach der Ofenabkühlung hatte die Probe eine Dichte von 1,19 g/cm³. Durch das Heißpressen wird C auf 76 % angereichert und O auf 17 % abgereichert.

Das Sintern erfolgte unter Ar, wobei die Heizrate bis 1000 °C 12 K/h und die Haltedauer 30 min betrug. Beim Sintern schrumpft die Probe um ca. 40 % bezogen auf das Volumen und verdichtet sich dabei auf 1,44 g/cm³. Während des Sinterns erhöht sich der C-Gehalt auf 89 % und der O-Gehalt sinkt auf 6 %.

Die an Biegestäben mit einem Querschnitt von 4 × 3 mm² bestimmten mechanischen Eigenschaften enthält nachfolgende Tabelle 1 im Vergleich mit herkömmlichen, analogen Werkstoffen.

Tabelle 1: Mechanische Eigenschaften eines gesinterten, kurzfaserstrukturierten Biokohlenstoff - Werkstoffes im Vergleich mit herkömmlichen, analogen Werkstoffen

Rohstoff	Roh- dichte	Biegebruch- festigkeit	Elastizitäts- modul	Bruch- dehnung
	g/cm³	MPa	GPa	%
C-bio	1,44	66±6	18±1	0,37±0,04
C-PAN [1], (ohne Nach- verdichtung)	1,02	25	18	0,14
C-PAN [1], (1. Nach- verdichtung)	1,28	95	46	0,20
C-PAN [1], (3. Nach- verdichtung)	1,40	220	60	0,37
Koks [2]	1,55	15	9,5	0,15
Koks [2]	1,64	50	16	0,31

[1] Prospekt SGL Carbon Group: Sigrabond - Carbonfaserverstärkter Kohlenstoff

[2] Prospekt SGL Carbon Group: Feinstkorngraphite für industrielle Anwendungen, Kohlenstoff (Hartbrand), Sorte R7141(Rohdichte 1,55 gcm⁻³) bzw. R4340H(Rohdichte 1,64 gcm⁻³)

Aus dem Vergleich ist ersichtlich, daß der gesinterte, kurzfaserstrukturierte Biokohlenstoff-Werkstoff, hergestellt nach der erfindungsgemäßen Lösung, bessere Eigenschaften hat als vergleichbarer kohlenstofffaserverstärkter Kohlenstoff mit Langfasern (C-PAN, ohne Nachverdichtung) bzw. die körnigen Kohlenstoff-Werkstoffe auf der Basis von Koks und Pech.

Ausführungsbeispiel 2

An den nach Ausführungsbeispiel 1 hergestellten Proben wurden die tribologischen Eigenschaften mittels Stift-Scheibe-Versuch im Trockenlauf geprüft. Dabei wird ein Stift mit einem angeschliffenen 90°-Kegel aus dem zu untersuchenden Werkstoff mit seiner Spitze gegen eine Scheibe aus dem Gegenwerkstoff gepreßt. Die angewandte Normalkraft betrug 5 N und die Umfangsgeschwindigkeit 1 m/s. Neben dem Reibungskoeffizienten wird als Maß für den Verschleißwiderstand der Durchmesser der Reibmarke ermittelt. In der nachfolgenden Tabelle 2 sind gesinterte, kurzfaserstrukturierte Biokohlenstoff-Werkstoffe den Strukturkeramiken $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ und SiC-TiC gegenübergestellt.

Tabelle 2: Tribologische Eigenschaften

Stift	Reibungs- koeffizient	Durchmesser der Reibmarke	Scheibe
	μ	mm	
C-bio 1000	0,16	0,28	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$
C-bio 800	0,20	0,31	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$	0,22	0,21	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$
SiC-TiC	0,40	0,24	SiC-TiC

C-bio 1000 bezeichnet den bei 1000 °C und C-bio 800 einen nur bis 800 °C gesinterten, erfindungsgemäßen Werkstoff. Es ist ersichtlich, daß die Kohlenstoff-Verbundwerkstoffe mit Kurzfasern ähnlich günstige tribologische

Eigenschaften wie die kostenintensiven und speziell hergestellten Strukturkeramiken haben.

Ausführungsbeispiel 3

Das Carbonisat aus Ausführungsbeispiel 1 wurde ebenfalls ohne Hinzufügen von Zusätzen heißgepreßt. Dazu wurde es in eine Kohlenstoffmatrize mit einem Durchmesser von 30 mm eingefüllt und auf 450 °C mit einer Rate von 20 K/min und unter einem Druck von 14 MPa erhitzt, anschließend unter diesem Druck 60 min gehalten und abgekühlt. Die Atmosphäre war Stickstoff. Der heißgepreßte Formkörper hatte eine Dichte von 0,94 g/cm³.

Das Sintern wurde unter gleichen Bedingungen wie im Ausführungsbeispiel 1 ausgeführt und ergab eine Dichte von 1,02 g/cm³. Durch Tränken der Probe in einer 50 %-igen Lösung von Polymethylsiloxan in Hexan und dem Aushärten bei 250 °C in Luft, 1 h, ergab sich ein Massezuwachs von 6 %. Das Infiltrieren mit Silicium erfolgte nach dem Dochtverfahren unter Vakuum, wobei die maximale Temperatur 1600 °C betrug.

Die an Biegestäben mit einem Querschnitt von 4 × 3 mm² bestimmten mechanischen Eigenschaften enthält nachfolgende Tabelle 3 im Vergleich mit herkömmlichen, analogen Werkstoffen.

Tabelle 3: Mechanische Eigenschaften eines kurzfaserstrukturierten SiC - C - Si - Verbundwerkstoffes im Vergleich mit herkömmlichen, analogen Werkstoffen

Rohstoff	Roh- dichte	Biegebruch- festigkeit	Elastizitäts- modul	Bruch- dehnung
	g/cm ³	MPa	GPa	%
C-bio	2,82	328±14	119±1	0.28±0,01
C-PAN [3]	1,9	200	75	0,2
SiO ₂ /Koks [4]	3,1	350	360	0.1

[3] M. Leuchs, J. Spörer: Langfaserverstärkte Keramik - eine neue Werkstoffklasse mit neuen Leistungen, Keramische Zeitschrift 48 [1] 1997, S. 18 - 22

[4] E. Gugel: "Nichtoxidkeramik" im Handbuch der Keramik, 1986, S. 3 ff

Es ist ersichtlich, daß die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens einen technisch bedeutenden Zuwachs im Zähigkeitsmaß Biegebruchdehnung im Vergleich mit der herkömmlichen Technologie [4] ergibt. Gegenüber einem Verfahren, bei dem von einem CFC-Formteil, das vergleichsweise kostenintensiv ist, ausgegangen wird vgl. [3], ergibt sich ein höheres mechanisches Eigenschaftsniveau.

Ausführungsbeispiel 4

Aus einer Flachs-Sisal-Matte herausgeschnittene Scheiben wurden in eine Kohlenstoffmatrize mit 30 mm Durchmesser ohne Hinzufügen von Zusätzen eingebracht und einem Heißpreßprozeß unter Vakuum unterzogen. Mit einer stufenweisen Erhöhung der Temperatur unter einem konstanten Druck von 22 MPa erfolgte die schrittweise Carbonisierung der Rohfasern. Bei Erreichen einer Temperatur von 431 °C konnten infolge der einsetzenden Plastifizierung die in der Matrize befindlichen, nunmehr teilcarbonisierten Fasern in die zentrische Bohrung des Oberstempels gedrückt werden. Hierdurch war es möglich, aus dem Rohzustand heraus mittels Fließpressen einen Stab $\varnothing 30 \times 50 \text{ mm}^2$ zu erzeugen.

Das Fließpressen gelingt auch, wenn z. B. der höhere Druck von 35 MPa angewandt wird. Dann setzte der Vorgang des Fließpressens aber bereits bei einer Temperatur von 350 °C ein.

Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoff-Verbundwerkstoffen und/oder kohlenstoffhaltigen Werkstoffen, carbidischen und/oder carbonitridischen Werkstoffen

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoff-Verbundwerkstoffen, kohlenstoffhaltigen Werkstoffen, carbidischen und/oder carbonitridischen Werkstoffen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die zur Herstellung eingesetzten Rohstoffe ganz oder teilweise biogene Stoffe sind, die durch unvollständiges Carbonisieren in ein hauptsächlich kohlenstoffhaltiges Produkt konvertiert werden, vorher, gleichzeitig oder danach zu Formkörpern verarbeitet werden und gleichzeitig oder danach zu porösen oder dichten Formkörpern gesintert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die biogenen Rohstoffe faserhaltige Pflanzenteile von Faserpflanzen bzw. die Fasern von solchen Faserpflanzen und/oder Pflanzenfasern mit Resten von solchen Faserpflanzen und/oder Pflanzenfasern mit Resten von verholzten Bestandteilen bzw. ganze Stengel oder Pflanzen und/oder biopolymere und/oder niedermolekulare pflanzliche bzw. tierische Produkte und/oder tierische Fasern und/oder biogene Rohstoffe, die vor ihrer Weiterverarbeitung regeneriert wurden, oder dazu ähnliche Rohstoffe, die synthetisch erzeugt wurden, sind.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die biogenen Rohstoffe in Form von Vliesen, Matten, Gewebe, lose oder kompaktiert in verschiedenen Aufbereitungszuständen und/oder geschäumten biogenen Rohstoffen vorliegen.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche von 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die biogenen Rohstoffe oder die daraus bereits vorher hergestellten Formkörper unvollständig carbonisiert werden und diese durch

Sintern in einen festen anorganischen, hauptsächlich aus Kohlenstoff bestehenden Formkörper überführt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die biogenen Rohstoffe vor oder nach der unvollständigen Carbonisierung zerkleinert werden.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die unvollständige Carbonisierung von Pflanzenfasern bis zu einem Kohlenstoffgehalt von 50 bis 80% und einem Sauerstoffgehalt von 42 bis 13% erfolgt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die unvollständige Carbonisierung von Pflanzenfasern bis zu einem Kohlenstoffgehalt von 65 bis 75 % und einem Sauerstoffgehalt von 28 bis 18 % erfolgt.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die aus der unvollständigen Carbonisierung stammenden Produkte wie Fasern, Pulver oder geschäumte Körper so zur weiteren Formgebung verwendet oder vorher Langfasern zu Kurzfasern oder feinen Pulvern mit isotropen Teilchen zerkleinert und gegebenenfalls granuliert werden.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche von 4 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die unvollständige Carbonisierung in einem Bereich niedriger, aber rohstoffabhängiger Temperaturen erfolgt, wobei für Pflanzenfasern die maximale Carbonisierungstemperatur 0 - 100 K unter oder 0 - 100 K über der Temperatur der maximalen Masseverlustrate liegt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die maximale Carbonisierungstemperatur 0 - 40 K unter oder 0 - 40 K über der Temperatur der maximalen Masseverlustrate liegt.

11. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Bedingungen für die unvollständige Carbonisierung aus Untersuchungen zur Bildung, Zusammensetzung und Anteil viskoser Phasen ermittelt werden.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche von 4 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die unvollständige Carbonisierung unter Schutzgas wie Argon oder Stickstoff und/oder unter kohlenstoffhaltiger Atmosphäre wie Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan, Propan usw. bei Atmosphären- oder erhöhtem Druck erfolgt, und/oder die Ausgangsstoffe oder Formkörper in pulverisierten oder granulierten Kohlenstoffspezies bzw. in kohlenstoffreisetzenden Mitteln eingebettet werden.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche von 4 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die unvollständige Carbonisierung unter Vakuum bzw. bei partieller Anwesenheit kohlenstoffhaltiger Gase und/oder von Kohlenstoffspezies erfolgt.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche von 4 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß die unvollständige Carbonisierung zusätzlich unter mechanischem Druck von 0,1 - 200 MPa erfolgt.
15. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß die unvollständige Carbonisierung zusätzlich unter mechanischem Druck von 0,1 - 50 MPa erfolgt.
16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß die unvollständige Carbonisierung während eines Heißpreßprozesses oder während eines heißisostatischen Pressens erfolgt.
17. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche von 4 bis 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß nach der unvollständigen Carbonisierung bzw. nach der Formgebung der Carbonisierungsprodukte eine oxydierende Behandlung

bei 160 °C - 250 °C mit einem Sauerstoffpartialdruck von 0 - 2 MPa von 0 - 72 h oder eine Auslagerung an Luft angeschlossen wird.

18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche von 4 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Herstellung gesinterter Kohlenstoffformkörper die biogenen Rohstoffe ohne Zusätze oder nur mit Zusätzen biogenen Ursprungs mittels bekannter Verfahren der Kalt- und Warmformgebung zu Formkörpern verarbeitet werden und diese unvollständig carbonisiert werden, oder die biogenen Rohstoffe nach ihrer unvollständigen Carbonisierung und eventueller Zerkleinerung und Granulierung mittels bekannter Verfahren der Kalt- und Warmformgebung und mittels der bekannten Formgebungshilfsmittel zu vorverdichteten Formkörpern verarbeitet werden, deren Dichte nach Abzug der die Gründichte beeinflussenden Hilfsmittel $0,5 \text{ g/cm}^3$ - $1,4 \text{ g/cm}^3$ beträgt, und die vorverdichteten Formkörper nach teilweiser oder vollständiger Entfernung der Hilfsmittel gesintert werden, wobei die Wärmebehandlungs- endtemperatur je nach angestrebten Sinter- und Kristallinitätsgrad zwischen 300 °C und 2800 °C beträgt.
19. Verfahren nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Dichte der vorverdichteten Formkörper nach Abzug der die Gründichte beeinflussenden Hilfsmittel $0,8 \text{ g/cm}^3$ bis $1,2 \text{ g/cm}^3$ beträgt.
20. Verfahren nach Anspruch 18 oder 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß die angewandten Hilfsmittel ebenfalls biogene Rohstoffe sind.
21. Verfahren nach Anspruch 18 oder 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß die angewandten Hilfsmittel biogene oder synthetische Rohstoffe mit der Fähigkeit zur Ausbildung geordneter bzw. teilgeordneter Kohlenstoffstrukturen, wie beispielsweise Lignin, sind.
22. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 18 bis 21, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Sinterung und Wärmebehandlung unter

21

Schutzgas wie Argon oder Stickstoff, unter kohlenstoffhaltiger Atmosphäre wie Kohlenstoffmonoxid, Kohlendioxid, Methan, Propan usw. bei Atmosphären- oder erhöhtem Druck erfolgt, oder die vorverdichteten Formkörper in pulverisierten oder granulierten Kohlenstoffspezies (Koks, Ruß, biogenstämmiger Kohlenstoff) bzw. in kohlenstofffreisetzenden Mitteln eingebettet werden.

23. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche von 18 bis 21, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Wärmebehandlung unter Vakuum bzw. bei partieller Anwesenheit kohlenstoffhaltiger Gase und/oder von Kohlenstoffspezies erfolgt.
24. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche von 4 bis 23, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Herstellung von Kohlenstoffbasis- oder Carbidbasis- Verbundwerkstoffen der unvollständig carbonisierte oder gesinterte oder darüber hinaus teilgrafitierte oder grafitierte (wärmebehandelte) Formkörper mit Metallen wie Kupfer, Antimon, Magnesium, Silicium und anderen bekannten Tränkmitteln oder mit Polymeren wie Phenolharz, Epoxidharz oder Silikonharz infiltriert wird oder die Dichte durch wiederholtes Verkoken von infiltriertem Pech, Polymer, Lignin u.ä. bei Temperaturen von 300 °C bis 1000 °C erhöht wird.
25. Verfahren nach Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet**, daß anstelle der Infiltration vorstehende Stoffe den pulverigen oder faserigen teilcarbonisierten Produkten zugemischt werden und erst danach kompaktiert und gesintert werden.
26. Verfahren nach Anspruch 24 oder 25, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Herstellung von Siliciumcarbidbasis-Verbundstoffen der unvollständig carbonisierte oder gesinterte oder darüber hinaus teilgrafitierte oder grafitierte (wärmebehandelte) Körper mit flüssigem Silicium bei Temperaturen bis maximal 1800 °C zur Voll- oder Teilumwandlung in Siliciumcarbid infiltriert werden.

27. Verfahren nach Anspruch 26, **dadurch gekennzeichnet**, daß die vorverdichteten oder bereits wärmebehandelten Formkörper vor der Infiltration mit flüssigem Silicium mit siliciumorganischen Verbindungen getränkt werden und sich eine Aushärtung und thermische Zersetzung der siliciumorganischen Verbindung anschließen, die aber Bestandteil des Gesamtprozesses sein können, oder ihre Einbringung über die Gasphase erfolgt.
28. Verfahren nach Anspruch 26 oder 27, **dadurch gekennzeichnet**, daß den pulvrigen oder fasrigen teilcarbonisierten Produkten siliciumorganische Verbindungen zugemischt werden oder damit bzw. mit Kohlenstoff über die Gasphase beschichtet werden.
29. Verfahren nach Anspruch 27 oder 28, **dadurch gekennzeichnet**, daß die siliciumorganischen Verbindungen Polysiloxane, Polysilazane und/oder Polycarbosilane sind.
30. Verfahren nach Anspruch 29, **dadurch gekennzeichnet**, daß die siliciumorganische Verbindung Polymethylsiloxan ist.
31. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche von 4 bis 30, **dadurch gekennzeichnet**, daß den biogenen Fasern oder ihren Pyrolysaten carbidbildende und/oder nitridbildende Elemente, wie Wolfram, Titan oder andere, zugemischt werden, mit dem Ziel der Herstellung faserförmiger Produkte in einem carbothermischen Prozeß.
32. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche von 1 bis 31, **dadurch gekennzeichnet**, daß die feinen, schlauchartigen Porenkanäle der nach diesen Ansprüchen hergestellten Werkstoffe, die aus dem pflanzlichen Lumen resultieren, zwecks Speicherung, Zwischenspeicherung und Transport mit Gasen und/oder Flüssigkeiten gefüllt werden.

23

33. Verfahren nach einem oder mehreren Ansprüchen von 1 bis 32. **dadurch gekennzeichnet**, daß die zur Herstellung eingesetzten Rohstoffe zu 10 - 100 % biogene Rohstoffe sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 98/02377

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C04B35/52 C04B35/528 C04B35/573 C04B35/80 C04B38/06
C04B41/87

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 008, 30 August 1996 & JP 08 109077 A (SANGYO GIJUTSU KENKYUSHO K.K., ET AL.), 30 April 1996 see abstract	1-33
A	C.E. BYRNE ET AL.: "Carbonization of wood for advanced materials applications" CARBON, vol. 35, no. 2, 1997, pages 259-266, XP002086598 cited in the application see abstract see page 261, column 2; figure 12	1-33

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☐ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 December 1998

Date of mailing of the international search report

23/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hauck, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. nationales Aktenzeichen

PCT/DE 98/02377

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C04B35/52 C04B35/528 C04B35/573 C04B35/80 C04B38/06
C04B41/87

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 008, 30. August 1996 & JP 08 109077 A (SANGYO GIJUTSU KENKYUSHO K.K., ET AL.), 30. April 1996 siehe Zusammenfassung	1-33
A	C.E. BYRNE ET AL.: "Carbonization of wood for advanced materials applications" CARBON, Bd. 35, Nr. 2, 1997, Seiten 259-266, XP002086598 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung siehe Seite 261, Spalte 2; Abbildung 12	1-33

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☐ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Dezember 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/12/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hauck, H

THIS PAGE BLANK (USPTO)